# Beiträge

zur

# Kenntniss der Pyrotritarsäure.

## Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde

der

**Hohen Philosophischen Facultät**

der

**Kgl. Universität Erlangen**

vorgelegt von

**Franz Dietrich,**

aus Klein-Steinheim.

(Hessen).

**Mainz**

Druck von Dietzel u. Schwenck.

1886

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassen des Herrn Dr. **C. Paal** begonnen und im Universitäts-Laboratorium zu Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

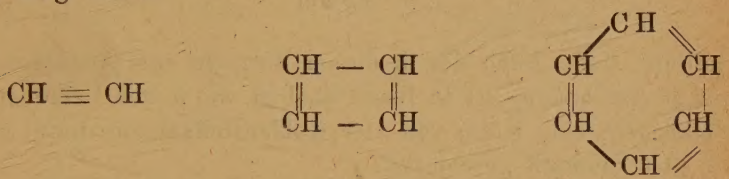
## Herrn Prof. Dr. O. Fischer;

sowie

## Herrn Dr. C. Paal,

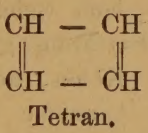
für die bei meinen Arbeiten in so liebenswürdiger Weise ertheilte Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Die moderne Chemie theilt die Kohlenstoffverbindungen nach der Art der gegenseitigen Bindungen der Kohlentoffatome in verschiedene Gruppen ein. So sind in den Fettkörpern die einzelnen Kohlentoffatome kettenförmig aneinander gereiht, während dieselben bei den aromatischen Verbindungen ein geschlossenes Ganze, einen Ring bilden.

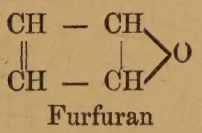


Acetylen Tetran. Benzol.

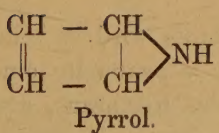
Tetran, ein zwischen dem Acetylen und Benzol stehender hypothetischer Kohlenwasserstoff wurde einer Klasse von Verbindungen zu Grunde gelegt, deren Stammsubstanz ein aus vier Kohlenstoffatomen bestehender Ring wäre, und deren Derivaten (Furfuran und Pyrrol) man folgende Formeln beilegen müsste:



Tetran.



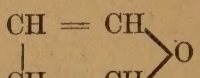
Furfuran



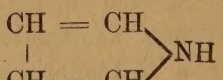
Pyrrol.

Nach den neueren Untersuchungen, sowie aus den neuen Synthesen von Funfuran-Derivaten erscheint es jedoch wahr-

scheinlicher, dass im Funfuran und Pyrrol und in allen ihren durch Ersetzung von Wasserstoff entstehenden Derivaten nicht ein solcher geschlossener Ring enthalten ist, sondern dass sie nach den Formeln:



Furfuran

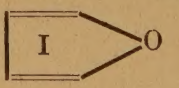


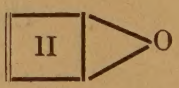
Pyrrol

constituirt sind. Nach der in diesen Formeln zum Ausdruck kommenden Anschauung ist in ihnen ähnlich wie in den Lactonen und Indolkörpern eine Kette von vier Kohlenstoffatomen durch Sauerstoff oder Sticktoff geschlossen.

Das Furfuran und seine Derivate sind in Folge ihrer leichten Zersetzlichkeit und wenig charakteristischen Eigenschaften bis jetzt (Brenzschleimsäure und Furfurol ausgenommen) noch wenig untersucht und sind die Homologen des Furfurans fast gänzlich unbekannt. Erst in neuerer Zeit ist auch diesem Gebiete etwas mehr Aufmerksamkeit geschenkt worden.

Limpricht [1]) stellte durch Erhitzen der Schleimsäure für sich die Brenzschleimsäure dar, aus welcher durch Destillation ihres Baryumsalzes das Tetrol (Furfaran) gewonnen wurde. Dasselbe zeigt weder Aldehyd noch Keton, noch Alkoholreaktionen. Es bleibt daher nur noch die Annahme einer ätherartigen Bindung des Sauerstoffes, wie sie an den Formeln des Furfurans ihren Ausfindet, übrig.





Von verdünnten Säuren wird es sehr leicht in ein harzartiges ganz unlösliches Pulver verwandelt (eine Eigenschaft die auch dem Stammverwandten des Furfurans, dem Pyrrol zukommt).

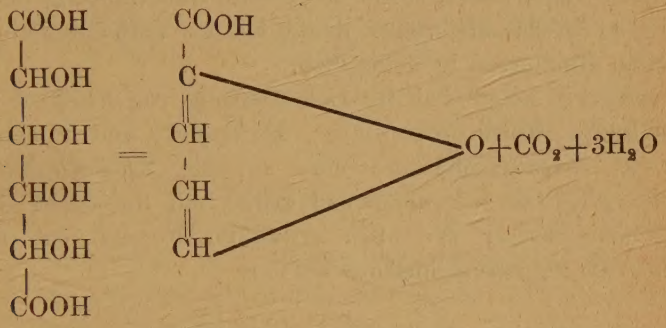
Baeyer [2]) nahm an, dass im Furfuran an Stelle der im Pyrrol

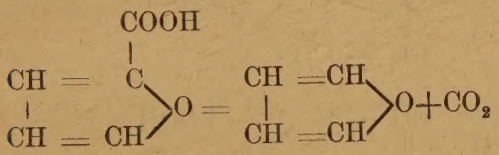
1) Ann. Chem. u. Pharm. 1865 [281].

2) Bec. chem. Ges III. [517].

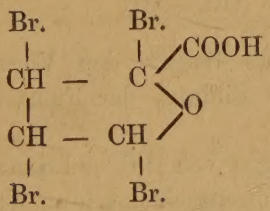
vorhandenen Imidgruppe sich ein Sauerstoffatom befände und legte ihm folgende Constitutionsformel bei:

die er aus der Entstehung von Furfuranderivaten aus der Schleimsäure folgern zu können glaubte.





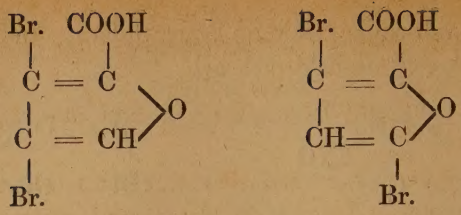
Weitere Untersuchungen über Brenzschleimsäure machte Tönnies [1]). Er stellte das Brenzschleimsäuretetrabromid dar, dem er folgende Formel ertheilt:



Beim Behandeln dieses Tetrabromids mit alkoholischer Kalilauge erhielt Tönnies zwei Dibrombrenzschleimsäuren

---

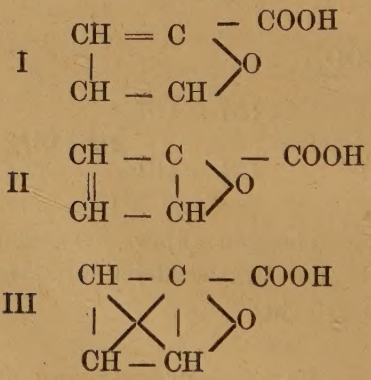
1) Ber. chem. Ges. XI. 1085.



Die Stellung der verschiedenen Bromatome versuchte er durch Oxydation der Säuren zu erklären.

Diese Eigenschaft, sowie die leichte Ueberführung des Tetrabromids in Brenzschleimsäure deutet auf das Vorhandensein zweier doppelten Bindungen in demselben.

Baeyer [1]) zeigte bei der Ueberführung von Furfurol in Furfuracrylsäure, Furfurpropionsäure, Furonsäure und Pimelinsäure, dass der Brenzschleimsäure eine normale Kohlenstoffkette zu Grunde gelegt werden müsse und stellte mit Rücksicht auf diese Thatsachen, ausser der oben erwähnten Formel noch folgende zwei für die Brenzschleimsäure auf:



Der Formel II gab Baeyer den Vorzug, da sie die von Limpricht beobachtete Bildung der Fumarsäure am einfachsten erklären lässt.

Die Untersuchungen von Hill und Sanger [2]) beweisen jedoch, dass für die Tetrabrombrenzschleimsäure nur eine Structurformel möglich ist und geben gestützt auf die Resultate bei der Oxydation des Tetrabromids, sowie auf die bei der Bildung der Dehy-

1) Ber. chem. Ges. X. 1358.

2) Ann. Chem. u. Pharm. 232 42.

drobrenzschleimsäure aus der Schleimsäure, der Formel I den Vorzug.

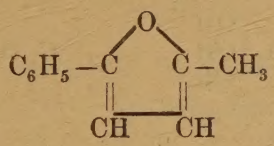
Ebenso sprechen die Eigenschaften und die Bildungsweise für die erste Formel

Durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln auf das Acetophenonaceton stellte *Paal*[1]) ein Furfuranderivat das Phenylmethylfurfuran dar. Dasselbe reagirt weder mit Phenylhydrazin noch Hydroxylamin, ist daher weder ein Aldehyd noch ein Keton. Es wird weder von Essigsäureanhydrid noch von Acetylchlorid angegriffen und enthält also keine Hydroxylgruppe. Mineralsäuren verharzen das Phenylmethylfurfuran vollständig.

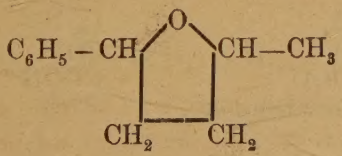
Bei der Einwirkung von metallischem Natrium in alkoholischer Lösung werden vier Atome Wasserstoff addirt. Chromsäure wie Kaliumpermanganat in saurer wie in alkalischer Lösung oxydiren es ausschliesslich zu Benzoësäure. Alle diese Erscheinungen führen zu dem Schlusse, dass man es hier mit einem aromatischen Furfuranderivat zu thun hat Die Bildung eines Furfuranabkömmlings aus dem Acetophenonaccton lässt sich durch die Annahme erklären, dasselbe gehe intermediär in einen ungesättigten zweiwerthigen Alkohol über, welcher Wasser abspaltet

$C_6H_5COCH_2CH_2COCH_3$

$C_6H_5(OH) = CH.\ CH = C\ (OH)—CH_3$



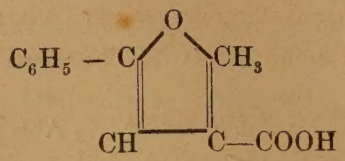
Bei der Reduction von Phenylmethylfurfuran nimmt dasselbe vier Wasserstoffatome auf und bildet Tetrahydrophenylmethylfurfuran.



Der neue Körper zeigt alle Eigenschaften eines Furfuranabkömmlings. Er verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, also kein

1) Ber. chem. Ges. XVII. 2759.

Ketonsauerstoff und lässt sich mit Natrium ohne Zersetzung kochen Es kann daher auch kein Hydroxyl vorhanden sein Ferner stellte Paal die Phenylmethylfurfurancarbonsäure dar

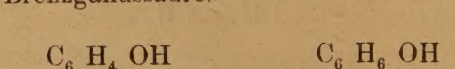


Durch Kochen mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und mässig verdünnter Schwefelsäure und durch Destillation über Zinkstaub geht die Phenylmethylfurfurancarbonsäure in Phenylmethylfurfuran über.

Zu den schon längst bekannten, aber in ihrer Constitution noch nicht sicher gestellten Säuren gehört auch die Pyrotritarsäure.

Bei der trockenen Destillation von Weinsäure erhielten *Wisicenus* und *Stadtnicki* [1]) einen Körper, dem sie nach Feststellung seiner Basicität den Namen Pyrotritarsäure beilegten. Was die Constitution der Pyrotritarsäure anbelangt, so liegen nach der Ansicht der Entdecker drei Möglichkeiten vor. Entweder die Existenz eines trivalenten Pseudoalkohols (Brenzgallussäure) oder einer Oxysäure (Oxybenzoësäure + 2H) oder einer Ketonsäure.

Brenzgallussäure.



Oxybenzoësäure.

Brenztraubensäure.

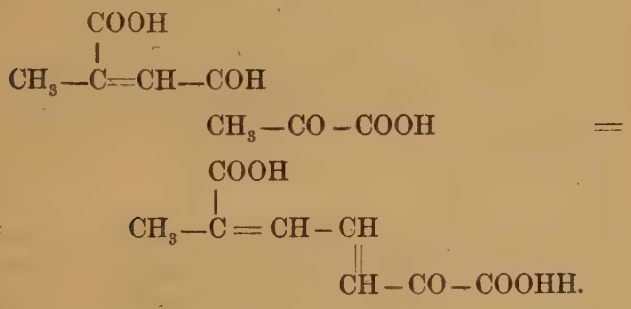
Die Versuche mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid bestätigten die dritte Möglichkeit Zwar stellte die Unmöglichkeit

1 Ann Chem u Pharm. 146 306.

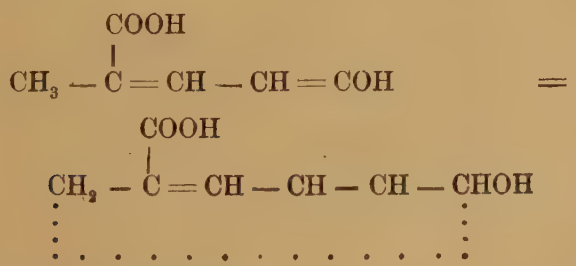
von Wasserstoffaddition die Existenz der Pyrotritarsäure als Ketonsäure in Frage.

*Wislicenus* und *Stadtnicki* erklärten jedoch die Nichtaddirbarkeit von Wasserstoff ähnlich wie die schon öfter beobachtete Thatsache der Nichtaddirbarkeit bei ungesättigten hochmolecularen Verbindungen.

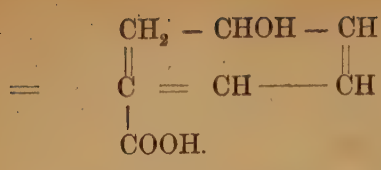
*Böttinger* [1]) erhielt Pyrotritarsäure indem er Brenztraubensäure mit Natriumacetat und Essigsäure erhitzt. Dasselbe Produkt stellte er durch längeres Kochen von theilweise mit Barythydrat neutralisirter Brenztraubensäure und Wasser dar. Die Entstehung der Pyrotritarsäure führt *Böttinger* [2]) auf eine Condensation eines bei der Darstellung von Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure sich bildenden, vielleicht nicht existenzfähigen ähnlichen Aldehyds mit Brenztraubensäure zurück.



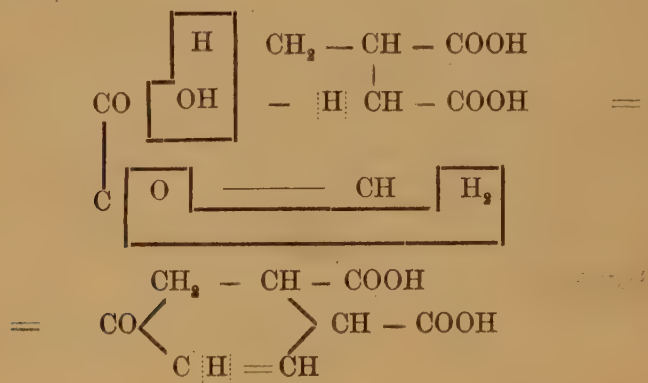
Tritt nun aus diesem Körper Kohlensäure aus, so wird von Neuem ein Aldehyd gebildet Da nun die Pyrotritarsäure keine Aldehydgruppe enthält, so bleibt nur die Annahme, dass im Aldehydmolecül eine Condensation ohne Wasserelimination stattgefunden hat.



1) Ber. chem. Ges. XIII. 1969.
2) Ann. chem. u. Pharm. 172. 241.



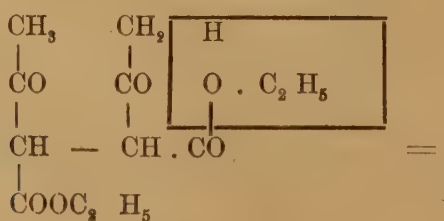
Ausser der angeführten Ansicht über die Constitution der Pyrotritarsäure glaubte *Böttinger* [1]) dieselbe für ein Condensationsprodukt von Milchsäure, Essigsäure und Brenztraubensäure halten zu dürfen.



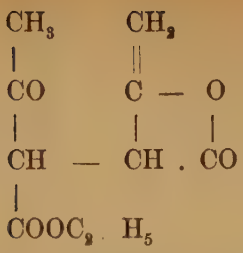
Nach diesem Schema ist der Körper vielleicht die später erwähnte Carbopyrotritarsäure von Harrow, welche durch Verlust von Kohlensäure Pyrotritarsäure erzeugt.

*Harrow* [2]) hatte bei der Behandlung des Diacetbernsteinsäureesters mit verdünnter Schwefelsäure den Carbopyrotritarsäureester und daraus die Carbopyrotritarsäure und die Pyrotritarsäure erhalten.

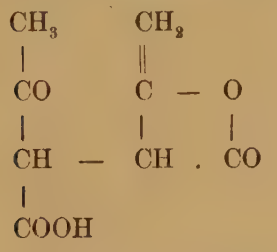
Die Bildung und Constitution des Esters und der Säuren erklärt Harrow auf folgende Weise:



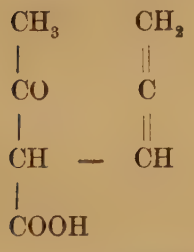
1) Ann. Chem. u. Pharm. 208. 127.
2) Ann. Chem. u. Pharm. 201, 145.



Carbopyrotritarsäureester.

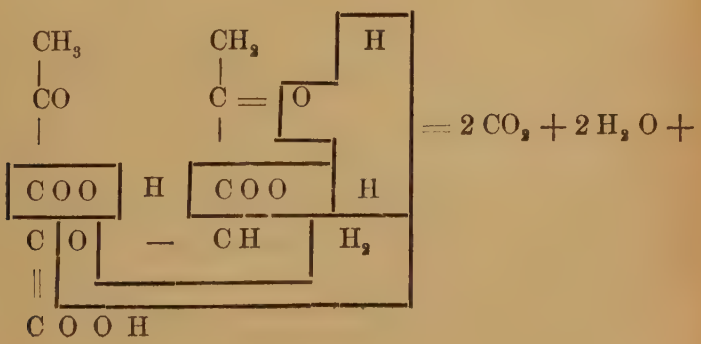


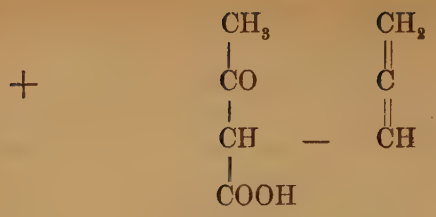
Carbopyrotritarsäure.



Pyrotritarsäure.

Die Constitution der Pyrotritarsäure aus der Brenztraubensäure nach Harrow:



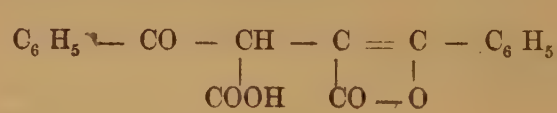


Pyrotritarsäure.

*Baeyer* und *Perkin* [1]) stellte einige Abkömmlinge der Benzoylessigsäure dar, welche als die aromatischen Repräsentanten der Carbopytrotritarsäure und der Dehydracetsäure angesehen werden können.

Die Benzoylessigsäure eignet sich zum Studium dieser Körperklasse besser als die Acetessigsäure, weil die Beständigkeit der Phenylgruppe den Verlauf der Reaktion klarer zu Tage treten lässt. Harrow hat die Carbopyrotritarsäure in folgender Weise formulirt:

und angenommen, dass die eine Methylgruppe durch Wasserstoffverlust bei der Bildung eine aktive Rolle spielt. Betrachtet man nun die entsprechende, von Benzoylessigäther abgeleitete Substanz, so ergibt sich die Nothwendigkeit die Harrow'sche Formel in folgender Weise zu ändern:

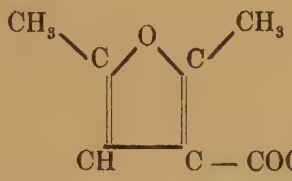


und es wird in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch bei der Bildung der Carbopyrotritarsäure die Methylgruppe intakt bleibt. Nach einer weiteren Ansicht von Baeyer und Perkin ist die Pyrotritarsäure für eine Propiolsäure zu halten.

*Paal* [2]) erhielt durch Versetzen des Acetonylacetessigäthers mit rauchender Salzsäure den Pyrotritarsäureäther und stellte durch Verseifen desselben die Pyrotritarsäure dar. Aus dem Verhalten

1) Ber. chem. Ges. XVII 59 u. 64.
2) Ber. chem. Ges. XVII 2765.

der Säure gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, sowie gegen Reductionsmittel und aus dem von Wislicenus und Stadnicki gelieferten Beweise, dass in der Pyrotritarsäure neben Carbonyl sich kein Hydroxyl befände, sowie aus der Bildung des Phenylmethylfurfurans und dessen Carbonsäure aus Acetophenonacetessigester nahm Paal an, dass ein Sauerstoffatom mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden sein müsse. Er legte aus diesem Grunde und mit Rücksicht auf ihre Entstehung aus dem Acetonylessigester und aus dem Diacetbernsteinsäureester bei der Behandlung mit Säuren, der Pyrotritarsäure die Constitution einer Dimethylfurfurancarbonsäure bei.




Den Carbopyrotritarsäureester stellte *Knorr* [1]) beim Erhitzen des Diacetbernsteinsäureesters für sich oder durch Behandlung desselben mit concentrirten Mineralsäuren dar Dieselben entziehen dem Diacetbernsteinsäureester ein Molecul Wasser und verwandeln ihn in den Diäthylester der Carbopyrotritarsäure, welche demnach als Dicarbonsäure aufzufassen ist, entgegen der Ansicht von Harrow, welcher sie als Ketolactonsäure auffasst.

Knorr's Carbopyrotritarsäurediäthylester hat den Charakter eines Ketonsäureesters völlig verloren Sein ganzes Verhalten, seine Bildungsweise und der glatte Uebergang der Carbopyrotritarsäure in Pyrotritarsäure lassen ihn als Diäthyläther einer Furfurandicarbonsäure erscheinen.

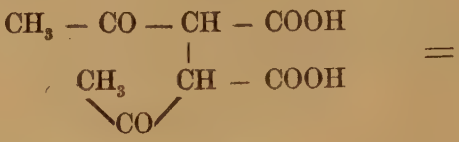
Knorr erklärt die Bildung dieses Körpers aus dem Diacet bernsteinsäureester analog der Bildung von Phenylmethylfurfuran aus Acetophenonaceton.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt geht sie leicht unter Kohlensäureabgabe in Pyrotritarsäure über.

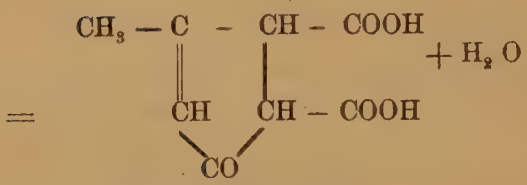
Neuerdings berichtet *Fittig* [2]) über eine zweibasische Säure, Methronsäure, deren saurer Aethylester durch Condensation von Acetessigäther mit Bernsteinsäure unter Abspaltung von zwei Molecülen Wasser entsteht und welche mit der Carbopyrotritarsäure

1) Ber. chem Ges XVII. 2363.
2) Ber. chem. Ges. XVIII 3410.

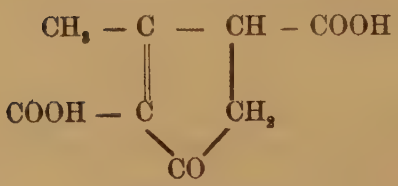
aber nicht identisch, wenn gleich derselben ausserordentlich ähnlich sein soll. Diese Säure spaltet sich glatt in Kohlensäure und in eine einbasische Säure, welche den Schmelzpunkt und alle sonstigen Eigenschaften der Pyrotritarsäure hat. Fittig zieht aus dieser Thatsache Folgerungen für die Constitution der Carbopyrotritarsäure und Pyrotritarsäure und der Bildung aus dem Diacetbernsteinester. Er ist der Ansicht, dass diese Säuren keine 2 Methylgruppen enthalten und nicht wohl Furfuranverbindungen sein können



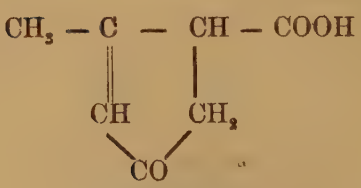
Diacetbernsteinsäure.



Carbopyrotritarsäure



Methronsäure



Pyrotritarsäure.

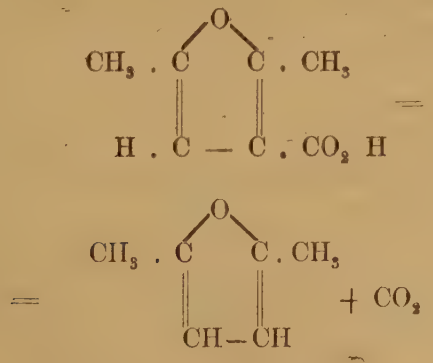
In nachstehender Arbeit soll durch Darstellung und Untersuchung neuer Derivate der Pyrotritarsäure versucht werden, einige Aufklärung über die Constitution der Pyrotritarsäure zu erhalten. Zunächst folgen einige Mittheilungen über die Darstellung des Ausgangmaterials und wurde die von Knorr angegebene Methode zur Darstellung der Carbopyrotritarsäure, resp. Pyrotritarsäure benutzt.

Es dürfte sich vortheilhafter erweisen den Diacetbernsteinsäureester von dem Jodnatrium nicht zu filtriren, sondern die ätherische Lösung sammt Niederschlag in Wasser einzutragen und die beiden Lösungen mittelst eines Scheidetrichters zu trennen.

Man erhält auf diese Weise eine bessere und von Jod gereinigtere Ausbeute.

Ebenso ist es unbedingt nothwendig die Carbopyrotritarsäure aus heisser Lösung zu fällen, weil in kalter sich das saure Kaliumsalz bildet, was in Lösung zurückbleibt.

Die Carbopyrotritarsäure zerfällt bei der Destillation, wie schon Harrow fand, in Pyrotritarsäure und Kohlensäure. Hierbei beobachtet man das Auftreten zweier Nebenprodukte, des Dimethylfurfurans, dessen Bildung durch folgende Formel veranschaulicht wird



und einer Verbindung von der Zusammensetzung

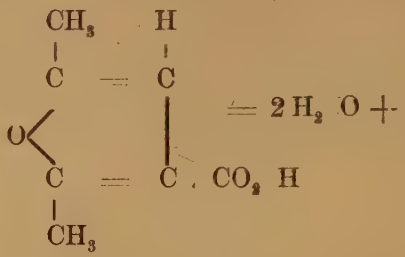
$$C_7\ H_6\ O_2$$

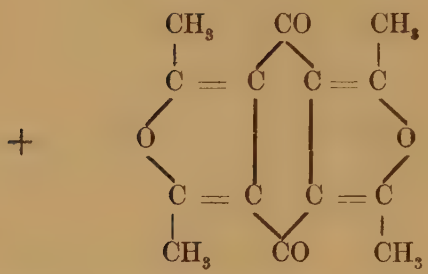
der jedoch nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften die verdoppelte Formel

$$C_{14}\ H_{12}\ O_4$$

zukommen muss.

Ihre Entstehung aus Pyrotritarsäure (Uvinsäure) deutet man folgendermasen:





und bezeichnet den neuen Körper als Uvinon. Seine Bildungsweise wäre demnach analog derjenigen des Anthrachinons aus Benzoësäure und vielleicht auch mit der Entstehung des Pyrokolls aus Pyrrocarbonsäure vergleichbar

## Dimethylfurfuran.

$$C_6\ H_8\ O$$

Zur Destillation der Carbopyrotritarsäure bedient man sich einer Retorte, die mit einer doppelt tubulirten Vorlage verbunden ist, welche wiederum durch ein weites, knieförmig gebogenes Glasrohr mit einer zweiten, eben solchen Vorlage in Verbindung steht. An die zweite Vorlage ist ein nach aufwärts gerichteter Kühler angesetzt.

Erhitzt man die in der Retorte befindliche Carbopyrotritarsäure (in Portionen von 50—100 g), so destilliren Pyrotritarsäure,

Uvinon und Dimethylfurfuran über. Die beiden ersteren sammeln sich in der ersten Vorlage an, während das leicht flüchtige Furfuran sich neben wenig Pyrotritarsäure in der zweiten Vorlage condensirt. Es wird mit Natronlauge gewaschen und über Natrium destillirt, wobei es genau bei 94° übergeht.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 5 – 7 pCt. der Theorie.

Auch bei der Destillation von reiner Pyrotritarsäure bildet sich Dimethylfurfuran, besonders wenn die Destillation rasch geleitet wird und Ueberhitzung stattfindet, indessen ist die Ausbeute noch geringer.

Aus Acetonylaceton erhält man Dimethylfurfuran, indem ersteres in Portionen von 3 g mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid (letzeres ist weniger geeignet) aus Fractionskölbchen destillirt wird Die gesammelten Destillate werden mit Wasser gewaschen und über Natrium destillirt. Durch 1 – 2 mal wiederholte fractionirte Destillation bekommt man das Dimethylfurfuran als eine bei 93 – 96° siedende Flüssigkeit, die sich in jeder Hinsicht identisch mit dem aus Pyrotritarsäure erhaltenen, leichtflüchtigen Nebenproducte erweist. Die Ausbeute beträgt 25% der theoretischen Menge.

Das auf die eine oder andere Art dargestellte Dimethylfurfuran ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit (Sdpt. 94°) von charakteristichem Geruche, unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, in allen Verhältnissen mischbar mit den meisten anderen üblichen Lösungsmitteln, durch concentrirte Mineralsäuren wird es, besonders in der Wärme, verharzt.

| | Gefunden | | Ber. für $C_6 H_8 O$ |
|---|---|---|---|
| C | 75.01 | 75.38 | 75.00 % |
| H | — | 8.35 | 8.33 % |

Das Dimethylfurfuran verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, selbst wenn man die Mischung im Rohr 1 Stunde auf 150° erhitzt; ebensowenig wird es durch Erhitzen mit reinem Wasser auf 170° verändert Säuert man jedoch das Wasser mit Salzsäure schwach an, so wird Acetonylaceton zurückgebildet.

$$C_6 H_8 O + H_2 O = C_6 H_{10} O_2$$

Bringt man Dimethylfurfuran zu einer Mischung von Phosphorpenta — und oxychlorid, so wird es vollständig verharzt.

Bei 1–2stündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Einschmelzrohr auf 150–170° wird es zum grössten Theil in harzige Körper umgewandelt, daneben erhält man in sehr geringer Menge ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, unregelmässig siedendes Oel, das sich halogenfrei, aber, einer Verbrennungsanalyse zufolge, stark sauerstoffhaltig erweisst.

Gefunden:

| | |
|---|---|
| C | 80 . 19% |
| H | 11 . 22% |

Schliesslich sei erwähnt, dass man durch Destillation von Pyrotritarsäure oder deren Calciumsalz über erhitztem Kalk eine eigenthümlich riechende, von 50–200° siedende Flüssigkeit erhält, die von Natrium unter Harzbildung und Wasserstoffentwicklung energisch zersetzt wird Aus der erwähnten Flüssigkeit scheidet man durch Destillation ein von 80–100° siedendes Oel ab, das durch den charakteristischen Geruch auf das Vorhandensein von Dimethylfurfuran hindeutet.

Das Auftreten eines flüchtigen Oels bei der Destillation der Pyrotritarsäure über Kalk hat schon vor längerer Zeit Böttinger beobachtet. Dessgleichen erwähnt Knorr eines flüchtigen Oels, das er beim Erhitzen von Carbopyrotritarsäure mit Natronkalk erhielt. Es ist anzunehmen, dass auch dieser Körper kein reines Dimethylfurfuran darstellt.

## Uvinon, $C_{14} H_{12} O_4$.

Dasselbe entsteht, wie schon erwähnt, bei der Destillation der Carbopyrotritarsäure, resp. Pyrotritarsäure und geht hauptsächlich gegen Ende der Destillation mit Pyrotritarsäure gemengt in die Vorlage über. Das gesammte Destillat behandelt man hierauf zur Lösung der Säure mit verdünnter Natronlauge, kocht das ungelöste mit wenig concentriter Natronlauge aus und krystallisirt den Rückstand hierauf aus siedendem Eisessig um. Der neue

Körper krystallisirt daraus in gelblichen, mehrere Zoll langen, zu Bündeln vereinigten, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 247 5°, die Aehnlichkeit mit dem aus Eisessig krystallirten Anthrachinon zeigen.

Die Ausbeute ist gering. Man erhält aus 1 kg. Carbopyrotritarsäure gegen 20 g. Uvinon. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol, etwas leichter in heissem Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unzersetzt mit prachtvoll grüner Fluorescenz. Es sublimirt in feinen, gelben Nadeln. Durch Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge bei Gegenwart von Zinkstaub wird es nicht verändert.

Erhitzt man Uvinon mit Eisessig und Zinkstaub und giesst die Lösung in Wasser, so scheidet sich ein leicht veränderliches, in Natronlauge lösliches Reductionsproduct ab, das aber in reinem Zustande nicht erhalten werden konnte. Destillirt man Uvinon über erhitztem Zinkstaub, so verkohlt es zum grössten Theil, eine geringe Menge geht unzersetzt in die Vorlage über.

Man hoffte durch schmelzendes Kali eine Spaltung des Uvinons in Pyrotritarsäure bewerkstelligen zu können, indess trat hierbei vollständige Verkohlung ein. Dieselbe Wirkung zeigt ein Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid, wenn man es mit Uvinon erhitzt.

Salzsaures Hydroxylamin verwandelt in alkoholischer Lösung beim Erhitzen auf 150° das Uvinon theilweise in einen in Natronlauge löslichen Körper, der aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren gefällt wird. Der schlechten Ausbeuten wegen konnte auch dieser Körper nicht näher untersucht werden.

| Gefunden: | Ber. für $C_{14}$ $H_{12}$ $O_4$ |
|---|---|
| C 68.86 | 68.68% |
| H 4.97 | 4.92% |

## Octobrom-Uvinon.

$C_{14}$ $H_4$ $Br._8$ $O_4$

Zur Darstellung desselben erhitzt man Uvinon mit überschüssigem Brom im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde auf 100°. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht viel Bromwasserstoff. Die neue

Verbindung scheidet sich aus ihrer Lösung im überschüssigen Brom beim langsamen Erkalten in grossen, rothgelben Prismen mit aufgesetzter Pyramide ab Bei rascher Verdunstung des Brom erhält man die Substanz in mikroskopisch kleinen, gelben Kryställchen. Sie ist schwer löslich in allen Lösungsmitteln und verkohlt bei sehr hoher Temperatur unter Entweichung von Brom und Bromwasserstoff.

| Gefunden: | Ber. für $C_{14} H_4 Br_8 O_4$ |
|---|---|
| Br. 73.15 | 72.73% |

Lässt man Brom in der Kälte auf Uvinon einwirken, so erhält man unter Entwicklung von viel Bromwasserstoff noch bromreichere Verbindungen Wahrscheinlich hat in der Kälte nicht nur Substitution, sondern auch eine theilweise Addition von Brom stattgefunden. Im Uebrigen zeigen die so erhaltenen Körper in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Octobromuvinon.

| Gefunden: | |
|---|---|
| I | II |
| Br. 79 21 | 75.03% |

Die Derivate der Pyrotritarsäure sind bis jetzt, ihre Salze ausgenommen, noch wenig untersucht worden. Die Ursache liegt wohl darin, dass viele Reagentien auf die Säure gar nicht einwirken, während wieder andere zu weit gehende Zersetzungen hervorrufen. So ist Essigsäureanhydrid bei Temperaturen bis 270° gänzlich wirkungslos, auch hat man sich vergeblich bemüht, die Pyrotritarsäure durch Natrium in alkoholischer Lösung in ein Reductionsproduct überzuführen, dessgleichen wird sie von concentriter Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure in der Kälte nicht verändert. Erhitzt man dagegen die Pyrotritarsäure mit Jodwasserstoff, so verharzt sie zum grössten Theil, daneben entsteht ein flüchtiges, in Akali unlösliches Oel, aber in so geringer Menge, dass es nicht untersucht werden kann.

Nachdem schon früher nachgewiesen wurde, dass Hydroxylamin und Phenylhydrazin in der Kälte und bei 100° auf die Säure nicht einwirken, wurde sie mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxlamin im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzt, wobei Verkohlung eintrat. Von besserem Erfolge begleitet, als die angedeuteten Versuche, war die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und von Brom.

# Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pyrotritarsäure.

Wie Wislicenus und Stadnicki, die Entdecker der Pyrotritarsäure, fanden, wirkt Phosphorpentachlorid auf dieselbe bei 100° unter Bildung des Chlorids

$$C_6 H_7 O . COCl$$

ein, das mit Wasser in Pyrotritarsäure und Salzsäure zerfällt.

Anders gestaltet sich die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Säure, wenn man bei höherer Temparatur im Einschmelzrohr operirt Es entsteht in diesem Falle eine Substanz von der Zusammensetzung

$$C_7 H_6 Cl_2 O_2$$

die man sich aus der Pyrotritarsäure durch Aufnahme zweier Chloratome und Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden denken kann:

$$C_7H_8O_3 + Cl_2 = C_7H_6Cl_2O_2 + H_2O$$

Zur Darstellung der neuen Substanz verfährt man zweckmässig in folgender Weise: 1 Theil Pyrotritarsäure wird mit 4 Theilen Phosphorpentachlorid und 2 Theilen Phosphoroxychlorid (ohne Zusatz des letzteren verläuft die Reaktion minder glatt) im zugeschmolzenen Rohr $1^1/_2 - 2$ Stunden auf 160—170° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Salzäure Den Röhreninhalt, eine gelb bis braun gefärbte Flüssigkeit, giesst man in Eiswasser, schüttelt behufs Zersetzung des Phosphoroxychlorids tüchtig um und extrahirt mit Aether nach kurzer Zeit das ölige Reactionsproduct. Die ätherische Lösung wird zuerst mit Eiswasser, dann zweimal mit verdünnter Sodalösung gewaschen; hierauf mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet Die neue Verbindung stellt nach dem Verdunsten des Aethers (zuletzt im Vacuum) ein gelbes schweres Oel von höchst eigenthümlichem, stechendem Geruch dar, das mit den üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, in allen Verhältnissen mischbar ist. Die Ausbeute ist bei vorsichtigem Arbeiten beinahe quantitativ.

Bei der Destillation geht eine geringe Menge eines farblosen

Oels bei 230–235° über, während die Hauptmenge unter Salzsäurebildung verharzt. Dieselbe Zersetzung findet auch bei der Destillation im luftverdünnten Raum statt.

Das Destillat besitzt nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung.

Beim Stehen an feuchter Luft verwandelt sich die Chlorverbindung in Pyrotritarsäure, daneben entsteht auch viel Harz

Natronlauge löst die Verbindung in der Kälte nicht, beim Kochen tritt Lösung ein, die von einer vollständigen Zersetzung begleitet ist. Alkoholisches Kali verwandelt das Oel unter Abscheidung von Chlorkalium in eine in Wasser unlösliche, dicke Flüssigkeit, die man bis jetzt nicht in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge darstellen konnte, da beim Arbeiten mit grösseren Mengen die Reaction eine zu heftige wird, die dann eine Zerstörung der angewandten Substanz zur Folge hat

Auch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei höherer Temperatur bewirken keine glatte Umbildung. Neben viel Harz entsteht ein leichtflüchtiges Oel, dessen Menge zur Untersuchung leider nicht ausreicht.

| Gefunden: | Ber. für $C_7 H_6 Cl_2 O_2$ |
|---|---|
| C 43.07 | 43.52% |
| H 3.14 | 3.11% |
| Cl 36.80 | 36.78% |

## Verhalten gegen Jodkalium

Durch Einwirkung von Jodkalium auf eine alkoholische Lösung der Chlorverbindung bei Gegenwart von feinvertheiltem Kupfer oder Silber hoffte man zu einer Verbindung $C_7 H_6 O_2$ zu kommen. In der That gelingt es auf diese Weise, das Chlor aus der Verbindung zu entfernen, die Reaction geht aber noch weiter bis zur Bildung des Pyrotritarsäureäthylesters, der durch eine Analyse und durch Verseifung leicht identificirt wurde.

| Gefunden: | Ber. für $C_9 H_{12} O_3$ |
|---|---|
| C 63.18 | 64.28% |
| H 7.18 | 7.14% |

Die Bildung des Pyrotritarsäureesters beobachtet man auch bei der Behandlung der Chlorverbindung mit Natriumamalgam in verdünnt alkoholischer Lösung neben Pyrotritarsäure, die vermuthlich aus dem Ester durch Verseifung entstanden ist.

Das Verhalten dieser Verbindung gegen Alkali und gegen Jodkalium und Silber schliesst die Annahme, dieselbe sei ein Säurechlorid, vollständig aus.

## Einwirkung vom Brom auf Pyrotritarsäure.

Vor einiger Zeit hat Böttinger über das Verhalten der Pyrotritarsäure gegen Brom und Wasser berichtet und dabei neben Bromoform ein flüchtiges Bromketon erhalten, dasselbe aber nicht näher untersucht. Man bemühte sich zuerst vergeblich, durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung der Säure in Chloroform zu einem Additionsprodukt zu gelangen. Die Lösung wird erst in einigen Tagen entfärbt, das Reactionsprodukt bildet eine klebrige in Alkali unlösliche Masse Dagegen gelingt es durch Einwirkung von Bromdampf eine wohlcharakterisirte Bromverbindung herzustellen.

## Tetrabom-Pyrotritarsäure.

$C_7 H_4 Br_4 O_3$.

Behufs Darstellung dieses Körpers bringt man reine, sorgfältig getrocknete Pyrotritarsäure in Mengen von 2—4 gr. in dünner Schicht auf Schalen ausgebreitet in einen Exsiccator, der sich durch eine aufgelegte Glasplatte verschliessen lässt. Am Boden des Gefässes befindet sich eine Schicht trockenen Broms. Die Dämpfe kommen langsam mit der Säure in Berührung, wobei sie sich roth färben und grosse Mengen von Bromwasserstoff entstehen. Man überlässt die Säure bei einer 15° nicht übersteigenden Temparatur 24 Stunden der Einwirkung des dampfförmigen

Broms. Dann wird die rothgefärbte Masse herausgenommen und über Natronkalk im luftleeren Raum von anhängendem Bromwasserstoff und Brom befreit

Das fasst weiss gewordene Reactionsproduct löst man unter schwachem Erwärmen in wenig Eisessig und überlässt die Lösung in flachen Schalen bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung.

Die neue Säure scheidet sich in derben, weissen, in einander verwachsenen Krystallen ab, die durch Waschen mit wenig Essigsäure von anhängender, klebriger Substanz befreit werden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur vollständigen Reinigung wird die Säure aus Benzol und dann aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisirt Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Essigsäure, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Aus ihren Lösungen in Alkohol, Essigsäure und Aceton wird sie durch Wasser ölig abgeschieden, erstarrt aber nach kurzer Zeit krystallinisch

Aus Benzol krystallisirt die Tetrabrompyrotritarsäure bei langsamer Verdunstung in klaren, gut ausgebildeten, an beiden zugespitzten Prismen, die Benzol enthalten und nach kurzer Zeit verwittern.

Sowohl die benzolhaltigen als die verwitterten Krystalle zeigen den Schmelzpunkt der reinen Säure 161—162°. Löst man die Säure in heissem Chloroform und setzt Ligroïn in Ueberschuss zu, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung langer, glänzender, zu Büscheln vereinigter Nadeln oder Spiese, die ebenfalls an freier Luft rasch unter Abgabe von Chloroform matt und undurchsichtig werden. Lässt man die Chloroform enthaltenen Krystalle in der Mutterlauge ein bis zwei Tage stehen, so verwandeln sie sich vollständig in grosse, rhomboëderähnliche, chloroformfreie Krystalle vom Schmelzpunkt 161—162°. Denselben Schmelzpunkt zeigen auch die Krystall-Chloroform enthaltenden Nadeln.

Die reine Säure schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen im Proberöhrchen unzersetzt. Die Schmelze ist anfangs amorph, wird aber später krystallinisch.

Die Salze der Tetrabrompyrotritarsäure sind durchaus unbeständig Behandelt man die Säure mit wässrigem Ammoniak, Natronlauge, Sodalösung oder Barytwasser, so erhält man braune

Lösungen, die auf Zusatz von Mineralsäuren keine Fällung geben. Aether entzieht der sauren Lösung nur harzige Produkte.

Wie man sich durch einen quantitativen Versuch überzeugt, ist sämmtliches Brom nach dem Auflösen der Säure in Sodalösung als Bromnatrium vorhanden Anilin und Phenylhydrazin bewirken eine ähnliche Zersetzung. Gibt man die Basen zu einer ätherischen Lösung der Bromverbindung, so fällt alsbald bromwasserstoffsaures Anilin resp Phenylhadryzin in reichlicher Menge aus.

Auch die Darstellung des Aethylesters gelang nicht. Die Säure wird in alkoholischer Lösung beim Einleiten von Chlorwasserstoff nicht esterificirt.

| | Gefunden: | | | Ber. f. $C_7 H_4 Br_4 O_3$ |
|---|---|---|---|---|
| | I | II | III | |
| C | 19.01 | 19.11 | 20.31 | 18.42% |
| H | — | 1.14 | 1.02 | 0.87% |
| Br | 70.54 | 70.28 | | 70.17% |

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes ergab stets zu hohe Resultate.

Dass Verbrennungsanalysen bei bromreichen Substanzen ungenaue Zahlen für Kohlenstoff liefern, ist bereits mehrfach beobachtet worden, so unter Andern von Mauthner und Suida bei der Analyse der Tribromacrylsäure.

Kocht man eine alkoholische Lösung der Tetrabrompyrotritarsäure mit berechneten Mengen Jodkalium und molekularem Silber, so bemerkt man alsbald die Bildung reichlicher Mengen von Jodsilber. Das Reactionsprodukt ist eine amorphe Säure, welche beständige Salze liefert und vorläufig nicht näher untersucht wurde.

Die Ueberführung der Tetrabrompyrotritarsäure in Pyrotritarsäure gelingt leicht und fasst quantitativ, indem man 1 Theil der Bromverbindung in 3 – 4 Theilen Alkohol löst, Wasser bis zur beginnenden Trübung zusetzt und mit einigen Tropfen Essigsäure ansäuert. Hierauf wird unter Kühlung 4procentiges Natriumamalgam in beträchtlichem Ueberschuss eingetragen, wobei genau darauf zu achten ist, dass die Lösung stets schwach sauer bleibt Nach einigen Stunden ist die Reduction vollendet.

Nach dem Neutralisiren wird der Alkohol verdunstet, die

Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Pyrotritarsäure im Wasserdampfstrom destillirt. Durch Umkrystallisiren erhält man sie in vollkommen reinem Zustande.

| Gefunden | Ber. für $C_7 H_8 O_3$ |
|---|---|
| C 59.71 | 60.00% |
| H 5.55 | 5.71% |

Die Ergebnisse der Analyse der Tetrabrompyrotritarsäure, ihr chemisches Verhalten, besonders die Fähigkeit Brom zu addiren führen mit Recht zur Annahme, dass sie aus der Pyrotritarsäure nach folgender Gleichung entstanden sei:

$$C_6 H_7 O . CO_2 H + 4 Br_2 =$$
$$= C_6 H_3 Br_4 O . CO_2 H + 4H Br.$$

## Tetrabrompyrotritarsäuretetrabromid.

$C_7 H_4 Br_8 O_3$.

Trägt man Tetrabrompyrotritarsäure in gut getrocknetes überschüssiges Brom ein, so löst sie sich unter Erwärmung darin auf, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung der neuen Bromverbindung. Nach dem Verdunsten des Bromüberschusses wird das Reactionsprodukt entweder in wenig Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser als schweres, weisses, aus Nädelchen bestehendes Pulver gefällt, oder auf porösen Platten ausgebreitet und durch Uebergiesen mit wenig Eisessig und Chloroform von den leichter löslichen Nebenproducten befreit.

Die auf die eine oder die andere Art gereinigte Substanz krystallisirt man schliesslich aus heissem Benzol um, dem etwas Ligroïn zugesetzt wird.

Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Säure in kleinen, meist schwach bräunlich gefärbten harten Kryställchen ab, die fest an den Wänden des Krystallisirgefässes haften und sich nur schwer in heissem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, leicht in Eisessig, gar nicht in Wasser und Ligroïn lösen.

Aus einer mit Ligroïn versetzten Lösung der neuen Säure in Chloroform krystallisiren bei langsamer Verdunstung aneinander gewachsene, undeutlich ausgebildete, kurze Prismen vom Schmelzpunkt 179—180°. Geringe, durch die Analyse nicht nachweisbare Verunreinigungen drücken übrigens den Schmelzpunkt erheblich herab, so beobachtet man denselben mehrfach bei 168—170°.

Die Bromverbindung schmilzt unter starker Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff zu einem braunen Harz, aus dem sich nichts Krystallisirbares isoliren lässt Die Ausbeute an Tetrabrompyrotritarsäuretetrabromid lässt zu wünschen übrig, es entstehen ungefähr 30—40% der theoretischen Menge. Seine Salze sind nicht existenzfähig. Beim Auflösen in ätzendem oder kohlensaurem Alkali erleidet die Säure eine tiefgehende Zersetzung.

Durch Behandlung mit Natriumamalgam in der bei der Tetrabrompyrotritarsäure beschriebenen Art wird Pyrotritarsäure in guter Ausbeute erhalten.

| | Gefunden: | | Ber. für $C_7 H_4 Br_8 O_3$ |
|---|---|---|---|
| C | — | — | 10.82% |
| H | 0.92 | 0.66 | 0.52% |
| Br | 81.85 | 82.09 | 82.47% |

Es ist bis jetzt nicht gelungen, auch nur annähernd mit dem berechneten Kohlenstoffgehalt stimmende Zahlen bei der Analyse zu erhalten, es ergeben sich stets 3—4% über die theoretische Menge. Die Ursache liegt wohl in der auf ein Mal erfolgenden Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff beim Erhitzen der Substanz. Die Ergebnisse der Wasserstoff- und Brombestimmungen, sowie die glatte Ueberführbarkeit des neuen Körpers in Pyrotritarsäure lassen indess keine Zweifel über die Zusammensetzung derselben Seine Bildungsweise lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6 H_3 Br_4 O . CO_2 H + 2 Br_2 = C_6 H_3 Br_8 O . CO_2 H.$$

## Pentabrompyrotritarsäure.

$C_6 H_2 Br_5 O . CO_2 H.$

Tetrabrompyrotritarsäure wird mit überschüssigem Brom im zugeschmolzenen Rohr 1 Stunde auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs entweichen beträchtliche Mengen Bromwasserstoff Nach dem Verdunsten des unangegriffenen Broms erstarrt der Rückstand zu einer krystallinischen Masse, die in wenig Eisessig gelöst wird Auf Zusatz von Wasser fällt die neue Verbindung in weissen, glänzenden Blättchen aus, die sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser und Ligroïn ausgenommen, leicht lösen. Aus Chloroform-Ligroïn scheidet sie sich in glänzenden, rhomboëderähnlichen Gebilden, aus Schwefelkohlenstoff-Ligroïn in schönen lanzettförmigen Krystallen ab. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50% der Theorie.

Die Säure erweicht bei 190° und schmilzt scharf bei 197°. Sie schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen im Proberöhrchen zum Theil unzersetzt unter geringer Bromwasserstoffentwicklung. Aus der Schmelze lässt sich ein Theil der Säure unverändert wieder gewinnen.

Ebenso wenig wie die beiden vorstehend beschriebenen Bromderivate liefert auch diese Verbindung beständige Salze.

| | Gefunden: | | Ber. für $C_7 H_3 Br_5 O_3$ |
|---|---|---|---|
| C | 17.06 | 17.15 | 15.70% |
| H | 0.86 | 0.70 | 0.56% |
| Br | 74.89 | — | 74.76% |

Auch bei dieser Säure gibt die Verbrennungsanalyse für Kohlenstoff zu hohe Zahlen.

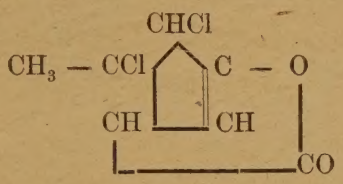
---

Fassen wir nun die Resultate der vorliegenden Arbeit zusammen, so kommen wir zu folgendem Ergebniss:

Die Derivate der Pyrotritarsäure lassen sich mit Ausnahme der Octobrompyrotritarsäure sowohl der Constitution von Paal,

als auch der von Fittig anpassen. Die Constitutionsformel für das Octrobromid nach Fittig ist nur dann möglich, wenn man eine Spaltung des Ringes und zwar an Stelle der doppelten Bildung (wegen der Addition der vier Bromatome) annimmt; nach Paal indess ist die Addition der Bromatome möglich ohne den Ring zu spalten Das Reductionsprodukt des Octobromids ist die Pyrotritarsäure; eine Rückbildung des Ringes aus der Fittig'schen Pyrotritarsäure ist nicht anzunehmen. Die von Paal gegebene Constitution der Pyrotritarsäure als Furfurancarbonsäure erscheint daher die richtige zu sein

Wie bereits früher erwähnt, ist es nicht gelungen, die Constitution der durch Einwirkung von Pentachlorid auf Pyrotritarsäure entstehenden Chlorproduktes zu ermitteln. Das Verhalten dieses Körpers gegen alkoholisches Kali, sowie seine Unlöslichkeit in Natronlauge lässt auch die Vermuthung, das Produkt sei ein laktonartiger Körper, wonach ihm folgende Formel zu kommen würde




nicht sehr wahrscheinlich erscheinen.